

# 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 폴리우레탄 중합공정의 열적 위험성평가



## 폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

### 요약문

본 위험성평가는 ㅇㅇ케미칼(주) 폴리우레탄 수지 접착제 제조공정에서 발생 한 폭발의 근본적 원인인 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성평가를 시차주사열량계(DSC)와 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실시하고, 그 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에서 발생할 수 있는 폭주반응에 의한 동종 화학사고를 예방하기 위한 안전대책 수립 시 활용하고자 실시하였다.

시차주사열량계(DSC)를 이용한 열 안정성 실험결과 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 주 원료물질인 PPG-1000D는 (105 ~ 267) ℃의 온도범위에서 분 해에 의한 발열피크가 2977 J/g의 크기로 나타났으며, MDI는 (262 ~ 312) ℃의 온도범위에서 분해에 의한 발열피크가 122 J/g의 크기로 나타났다. 또한 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 사슬연장제(chain extender)로 사용되어지 는 NPG와 BEPD는 (30 ~ 500) ℃의 온도범위에서 발열피크 없이 흡열피크만 나타났으며, 촉매로 사용되어지는 Stannous octoate는 (217 ~ 435)℃의 온도 범위에서 발열피크가 2797 J/g의 크기로 나타났다.

시차주사열량계(DSC)를 이용한 열 안정성 실험결과 반응혼합물은 개방형 pa n을 사용한 경우에는 (253 ~ 397) ℃에서 발열피크가 1678 J/g의 크기로 발 생하였으며, 밀폐형 pan을 사용한 경우에는 208 ℃부근에서부터 급격한 발열 피크가 발행하였다. 이는 반응혼합물의 제조 시 초기 반응이 이루어진 소량의

#### 춛화학사고 예방 및 원인규명을 위한 🗕

폴리우레탄 수지와 촉매인 Stannous octoate의 분해에 의한 것으로 추정되었 다. 중합반응에 의한 발열현상이 나타나지 않는 것은 반응혼합물에 교반이 이 루어지지 않기 때문인 것으로 사료된다.

가속속도열량계(ARC)를 이용한 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동을 실험한 결과 실험 시작온도인 50 ℃에서부터 중합반응이 개시되어 단열온도상 승에 의하여 반응혼합물은 125분 동안 약 59 ℃까지 상승하였으며, 이후 반응 혼합물의 교반이 이루어지지 않아 추가적인 중합반응은 나타나지 않았다. 가속 속도열량계(ARC)의 실험결과로부터 폴리우레탄 수지 접착제의 중합반응에서 교반은 중요한 반응인자라는 것을 알 수 있었다.

폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 원료물질 및 반응혼합물의 열 안정성 실 험결과와 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동 실험결과를 바탕으로 산업 안전보건기준에 관한 규칙을 적용한 동종재해 예방대책을 제시할 수 있었다.

본 위험성평가를 수행하면서 조사된 자료에 의하면 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정은 대기업 보다는 중소규모 화학공정에서 주로 운전되고 있었다. 또한 다른 중합공정과 달리 폴리우레탄 수지 접착제 중합반응의 열적 위험성에 대한 실험적 문헌자료는 찾아볼 수 없었다. 본 위험성평가에서 교반이 이루어지지 않는 장비의 특성상 수행하지 못한 폴리우레탄 수지 접착제 중합반응의 열적 위험성을 다양한 변수(반응온도, MDI 투입량, 사슬연장제 투입량 및 종류, 촉 매효과 등)를 적용하여 추가적인 실험을 수행하여 기술자료를 발간할 경우 유 사 중합공정을 운전하는 중소규모 화학공장에서 유용하게 활용될 수 있을 것으 로 판단되었다.

중심어 : 폴리우레탄 수지 접착제, 열 안정성, 폭주반응, 열적 거동, 시차주사 열량계(DSC), 가속속도열량계(ARC)

## 차 례

ይ	. 약 문	i
Ι	. 서 론	1
	1. 평가배경 및 목적	1
	2. 사고발생공정 및 원인추정	2
	1) 사고발생공정	2
	2) 사고발생과정	4
	3) 사고발생 원인추정	7
	3. 위험성평가 범위	8
Π	. 열적 위험성평가의 이론적 고찰	9
	1. 화학반응공정의 열 수지(Heat balance)	9
	2. 폭주반응(Runaway reaction) ······	14
	3. 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)	17
	4. 폭주반응의 피해크기(Severity)와 가능성(Probability)	21
	5. 열적 위험성에 대한 임계성(Criticality) 평가	22
	1) 위험도 등급 1 (Criticality class 1)	23
	2) 위험도 등급 2 (Criticality class 2)	24
	3) 위험도 등급 3 (Criticality class 3)	24
	4) 위험도 등급 4 (Criticality class 4)	25
	5) 위험도 등급 5 (Criticality class 5)	25
	6) 안전장벽(safety barrier)으로서 이용의 고려	26
	6. 열적 위험성평가 절차	26

표.실험장비및 방법	28
1. 시차주사열량계(DSC ; Differential Scanning Calorimeter) ··	28
1) 실험장비	28
2) 실험방법 및 조건	30
2. 가속속도열량계(ARC ; Accelerating Rate Calorimeter)	31
1) 실험장비	31
2) 실험방법 및 조건	33
Ⅳ. 결과 및 고찰	34
1. 원료물질 및 반응혼합물의 열안정성	34
2. 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동	41
3. 동종재해 예방대책	43
1) 자동경보장치 및 긴급차단장치의 설치 등	43
2) 폭발위험장소에서 사용하는 전기 기계.기구의 선정	44
3) 특별안전교육 실시	45
4) 비상조치계획 수립	45
V. 요약 및 결론 ······	46
참고문헌 ·····	49

차례 2

— 폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

## 표차례

〈丑	$1-1\rangle$	폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에 사용되는 원료물질 …	• 3
〈丑	$2-1\rangle$	폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가 기준	21
〈丑	$2-2\rangle$	폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준	22
〈丑	$3-1\rangle$	열분석 측정방법의 종류	28
〈丑	$3-2\rangle$	DSC measuring cell 사양	30
〈丑	$3-3\rangle$	가속속도열량계(ARC)의 사양	32
〈표	$3-4\rangle$	가속속도열량계(ARC) 실험조건	33

## 그림차례

[그림	1-1]	폴리우레탄 수지 접착제 중합공정도
[그림	1-2]	통상적인 폴리우레탄 중합반응식
[그림	1-3]	폭발로 소실된 공장 2층 작업장 내부와 사고 반응기 5
[그림	1-4]	사고 반응기 후단에 설치된 안전밸브
[그림	1-5]	점화원으로 추정되는 10톤 반응기 제어반(내압방폭구조) 6
[그림	1-6]	폴리우레탄 중합공정의 폭발사고 현장 6
[그림	2-1]	단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이
[그림	2-2]	Semenove Diagram with different
[그림	2-3]	Semenove Diagram with different
[그림	2-4]	냉각실패 시나리오(Cooling Failure Scenario) 17
[그림	2-5]	시나리오의 위험도(Criticality) 등급
[그림	2-6]	Criticality index를 사용한 열적 위험성평가 절차 27
[그림	3-1]	DSC에 실험에 의한 시료의 열유속 예시
[그림	3-2]	시차주사열량

(DSC, Differential Scanning Calorimeter) ……… 30 [그림 3-3] 가속속도열량계

▪ 폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

(공기 분위기의 개방형 pan 조건) ……………………… 40

[그림 4-7] 반응혼합물의 열 안정성 실험결과 (밀폐형 pan 조건) … 40 [그림 4-8] 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동 실험결과(1) … 42 [그림 4-9] 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동 실험결과(2) … 43

## I. 서 론

## 1. 평가배경 및 목적

폴리우레탄은 분자 중에 우레탄 결합을 가진 것으로서 주로 디이소시안에이트 류와 폴리히드록시 화합물(폴리올 이라고도 불리고분자의 말단에 -OH기를 2개 이상 가진 것)과의 반응에 의해서 만들어진다. 이 폴리우레탄 수지는 강인하고 내 마모, 내유 및 내용제성이 뛰어나고 고무탄성이 있으므로 발포체, 탄성체, 도료, 접착제, 탄성섬유 및 합성피혁 등에 이용되고 있다.

2014년 4월 15일 경기도 안산시 단원구 소재 ㅇㅇ케미칼(주) 폴리우레탄 수지 접착제 공장 2층 내에 폴리우레탄 접착제 3톤 반응기에서 반응온도 제어 실패로 인한 폭주반응이 발생하여 인화성 반응물 등이 작업장 내로 뿜어져 나와 폭발분 위기를 형성하였고, 이후 전기적 점화원에 의하여 폭발이 발생하여 작업자 1명이 사망하고 2명이 부상당하는 사고가 발생하였다.

본 위험성평가는 ㅇㅇ케미칼(주) 폴리우레탄 수지 접착제 제조공정에서 발생한 폭발의 근본적 원인인 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성평가를 시차주사열량계(DSC)와 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실시하 고, 그 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정 에서 발생할 수 있는 폭주반응에 의한 동종 화학사고를 예방하기 위한 안전대책 수립 시 활용하고자 실시하였다.

## 2. 사고발생공정 및 원인추정

1) 사고발생공정

폭주반응이 발생한 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정은 [그림 1-1]과 같이 원료투입, 혼합, 중합, 소분, 포장, 출하의 순서로 이루어지며, 생산하려는 제 품의 특성에 따라 원료, 용제, 첨가제 등이 변동된다. 중합단계에서의 폴리우레 탄 수지 접착제 중합반응식은 통상적으로 [그림 1-2]와 같다.



[그림 1-1] 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정도



#### [그림 1-2] 통상적인 폴리우레탄 중합반응식

사고가 발생한 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에 사용되는 원재료는 Poly propylene glycol(PPG-1000D), Neophentyl glycol(NPG) 등으로 〈표 1-1〉 에 나타내었다.

주요원료		인화점	발화점	폭발한계	증기밀도	ul –
물질명	CAS NO.	(°C)	(°C)	(%)	(공기=1)	미끄
Polypropylene glycol	25322-69-1	230	자근어으	자글어으	체다어으	애사
(PPG-1000D)	23322-03-4	235	ᄭᅭᆹᆷ	ᆡᅭᆹᆷ	에 이 바 급	ΪÖ
Neophentyl glycol	126 20 7	107	200	11 11 /	26	그사
(NPG)	120-30-7	107	500	1.1~11.4	5.0	14.0
2-butyl-2-ethyl-1,3-p						
ropandiol	115-84-4	136	해당없음	-	-	고상
(BEPD)						
4,4'-Methylenebis(ph			지기바치			
enyl isocyanate)	101-68-8	해당없음	시기 걸 와	자료없음	자료없음	고상
(MDI)			이 없음			
Methyl Ethyl						
Ketone	78-93-3	- 6	505	1.8~11.5	2.41	
(MEK)						
Stannous octoate	301-10-0	113	자료없음	자료없음	자료없음	액상

〈표 1-1〉 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에 사용되는 원료물질

사고가 발생한 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 정상운전은 다음과 같은 조건으로 수행되어진다.

- 원료인 PPG-1000D(폴리올, 액상) 627.8 kg, NPG(글리콜, 고상) 130.
  4 kg, BEPD(글리콜, 상온 고상) 100.5 kg과 용제인 MEK 749.3 kg을 투입 후 약 30분 동안 50 ℃ 정도로 스팀으로 승온
- O MDI(원료이면서 반응개시제의 역할을 함, 고상) 313.9 kg을 투입한 후
   약 15분 동안 72 ℃ 정도로 승온
- 180B(촉매) 0.84 kg 투입 후 반응을 2시간 정도 진행
- 한응 진행 중 스팀 및 냉각수로 온도를 조절하면서 추가로 MEK, MDI, Toluene 등을 투입하여 물성을 맞추고 반응종결제인 Me-OH, M.A. 소 포제인 Airex-920을 투입 후 냉각시켜 생산된 제품을 반응기 하부에서 드럼에 받음

#### 2) 사고발생과정

- 2014. 4. 15(화) 08:00 재해자(사망) A는 정상 출근하여 생산동 2층 폴
   리우레탄 3톤 반응기에서 전일 청소 후 남아있는 용제 배출작업을 약 1
   시간 정도 실시하였음.
- 09:00 경부터 재해자(A)가 반응기에 폴리올(PPG-1000D) 628 kg, 글 리콜(NPG, BEPD) 231 kg, 용제 MEK 749 kg을 투입한 것으로 추정 되며, 약 30분 후 50 ℃ 정도까지 스팀으로 승온 후 MDI 314 kg 이상 (추정)을 투입하고 자리를 비웠음.
- 재해자(A)가 돌아와 스팀헤드의 밸브를 조작(잠금)하고 10:23 경 반응기 맨홀에 촉매로 추정되는 물질을 투입 후 약 1분이 지나 반응폭주로 인화 성 반응물이 맨홀로부터 분출하여 작업장내 유증기가 확산되어 폭발분위 기를 형성하였음.
- 이 10:27경 전기적 점화원(추정)에 의하여 폭발 후 화재가 발생하고, 화염이 3층으로 전파되어 Pilot 반응기 하부 유기용제 등에 불이 옮겨 붙었으며, 폭발압에 의해 생산동 건물 파괴와 인접 건물의 파괴 및 반경 약 100 m 까지의 건물 유리창의 파손이 있었음.
- 소방대가 출동하여 화재를 진압하고 부상자를 구조하여 병원으로 후송하였고, 사망자의 시신을 수습하였음.

▪ 폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가



[그림 1-3] 폭발로 소실된 공장 2층 작업장 내부와 사고 반응기



#### [그림 1-4] 사고 반응기 후단에 설치된 안전밸브



[그림 1-5] 점화원으로 추정되는 10톤 반응기 제어반(내압방폭구조)



[그림 1-6] 폴리우레탄 중합공정의 폭발사고 현장

#### 3) 사고발생 원인추정

폴리우레탄 접착제 중합공정에서 발생한 폭발사고의 근본원인인 폭주반응의 원인은 두 가지로 추정할 수 있다. 첫째는 반응온도 제어 실패이고 두 번째는 반응원료이면서 반응개시제의 역할을 하는 MDI를 과다 투입하여 폭주반응이 발생하였다고 추정할 수 있다.

- 반응온도 제어실패
  - > 공정상 반응기에 원료와 용제를 투입 후 약 30분 동안 50 ℃ 정도로 스팀으로 승온 후 MDI 투입, 이 후 약 15분 동안 72 ℃로 승온 하고 촉매를 투입 후 반응을 2시간 지속하여야 함.
  - 반응온도가 72 ℃ 이상 과열되었는데도 불구하고, 작업자가 온도계를 정확히 확인하지 않아 냉각수를 투입하지 않음으로 비등 또는 반응폭 주가 발생하였을 것으로 사료됨.
  - 재해 현장 조사 시 스팀헤드와 냉각수헤드 확인 결과, 스팀 및 냉각수 밸브가 모두 잠겨 있었음.
  - 부상자 면담 결과 평소에도 MDI 투입 후 온도 상승 시 수동으로 냉각
     수밸브를 열어 냉각수를 투입하였고, 가끔 유증기가 새어나오는 경우가
     있었다고 함.
- MDI (반응원료이면서 반응개시제의 역할) 과다 투입
  - 폴리우레탄 접착제 수지를 생산하기 위하여 원료인 PPG-1000D,
     NPG, BEPD와 용제인 MEK를 투입 후 약 30분 동안 50 ℃ 정도로
     스팀으로 승온 후 MDI(원료이면서 반응개시제의 역할)를 투입하고, 약
     15분 동안 72 ℃ 정도로 승온 후 180B(촉매)를 투입하고 반응을 2시
     간 진행시켜야 함.
  - MDI는 반응에 참여하는 고상 물질로 철제 드럼으로 입고되어 분쇄한

후 평량하여 반응기에 투입하는데, 평량 시 수동 저울을 사용하여 정 확한 양의 측정이 쉽지 않아 반응에 필요한 양 이상으로 투입되어 반 응폭주가 발생하였을 수 있음.

- 재해자가 동 공정 운전을 15년 이상 수행함으로서, 경험에 의한 반응
   기 운전을 한 것으로 사료됨.
- 점화원 추정
  - 이 인화성 반응물이 분출된 3톤 반응기에서 약 5 m 떨어진 10톤 반응기
     용 제어반은 내압방폭형 구조인데 전면 판넬과 내부의 부품 모두 소실
     된 상태로 발견되었음.[그림 1-5 참조]
  - "내압방폭구조"는 전폐구조로 용기 내부에서 인화성가스 또는 증기가 폭발하였을 때 용기가 그 폭발압력에 견디며, 또한 접합면, 개구부 등 을 통하여 외부의 인화성가스에 인화될 우려가 없도록 한 구조인데, 발견된 제어반은 내부에서 폭발이 일어나 용기가 파손된 것으로 보임.
  - 이 10톤 반응기용 제어반은 3톤 반응기에서 분출된 인화성 반응물이 제어
     반 내로 침입한 것으로 추정되고, 내부에서 폭발이 발생하여 파손되었
     다는 점에서 점화원으로 추정됨.

### 3. 위험성평가 범위

폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 열적 위험성평가는 시차주사열량계(Differ ential Scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 중합공정의 원료물질과 정상운 전조건 반응혼합물에 대한 열안정성을 평가하고자 하였으며, 또한 단열열량계(Ac celerating Rate Calorimeter, ARC)를 이용하여 정상반응조건 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동을 평가하고자 하였다.

## **I**. 열적 위험성평가의 이론적 고찰

## 1. 화학반응공정의 열 수지(Heat balance)

화학반응공정의 열적 위험성평가(assessment of thermal risk)를 고려할 때 열 수지(heat balance)를 이해하는 것은 필수적이다. 이것은 실험실 스케일(lab oratory scale)의 열량계 실험(calorimeter experiment) 결과의 이해를 위해서 뿐만 아니라 상업적 스케일(industrial scale)의 반응기에도 적용되어진다.

화학반응공정에서의 열 수지는 식 (2-1)로 표현되어 질 수 있다.

$$q_{ac} = q_{rx} + q_{ex} + q_{fd} + q_s + q_{loss}$$
(2-1)

여기서  $q_{ac}$  = heat accumulation,  $q_{rx}$  = heat of reaction,  $q_{ex}$  = heat r emoval,  $q_{fd}$  = sensible heat due to feed,  $q_s$  = stirrer,  $q_{loss}$  = heat loss of reactor를 의미한다.

열 생성(heat production)은 반응에 의한 열방출속도(heat release rate)에 상응한다. 그러므로, 열 생성은 반응속도와 반응 엔탈피(reaction enthalpy)에 비례한다.

$$q_{rx} = (-r_A) V(-\bigtriangleup H_r) \tag{2-2}$$

열 생성(열방출속도) 항은 반응기 안전의 관점에서 가장 중요하다. 즉, 반응 에 의한 열방출속도를 제어하는 것은 반응기 안전의 핵심이라고 할 수 있다. si ngle nth-order 반응에서 반응속도는 식 (2-3)과 같이 표현되어 질 수 있다.

$$-r_{A} = k_{0} \cdot e^{-E/RT} \cdot C_{A0}^{n} \cdot (1-X)^{n}$$
(2-3)

#### II. 열적 위험성평가의 이론적 고찰 <sup>9</sup>

이 식으로부터 반응속도는 전환율(conversion)의 함수이므로, 비연속식 반응 기에서 반응속도는 시간에 따라 변한다. 열방출속도는 식 (2-4)로 표현할 수 있다.

$$q_{rx} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot C_{A0}^n \cdot (1-X)^n \cdot V \cdot (-\Delta H_r)$$

$$(2-4)$$

이 식의 두 가지 특징은 반응기 안전의 목적에서 매우 중요하다. 첫째는, 반 응의 열방출속도는 반응온도에 따라 지수적으로 상승한다는 것이고, 둘째는, 열방출속도는 부피에 비례적으로 증가하므로 반응물질을 담고 있는 반응기 길 이(linear dimension)의 3승(L3)의 함수로 변화한다는 것이다.

열 제거(heat removal)은 냉각매체(cooling medium)와 반응물(reactant)과 의 온도구배에 의하여 반응기 벽을 통하여 제거되는 열을 말한다.

$$q_{ex} = U A \cdot (T_c - T_r) \tag{2-5}$$

식(2-5)로부터 열 제거는 총괄열전달계수(overall heat exchange coefficie nt : U), 온도구배(temperature difference)와 열교환면적(A)에 비례적으로 변화한다. 열교환면적에 비례적으로 변화한다는 것은 반응기 길이(linear dime nsion)의 2승(L2)의 함수로 변화한다는 것이다. 이는 scale-up을 위해 반응기 의 크기를 바꿀 때 열 제거 용량의 증가는 열방출속도의 증가보다 느리다는 것 을 의미한다. 그러므로 반응기기 클수록 열 수지(heat balance)는 더욱 위험한 상태가 될 수 있다.

열 축적(heat accumulation)은 온도와 반응 시스템의 내용물의 에너지 변 화에 상당한다. 비연속식 반응기에서 열 축적은 식 (2-6)으로 나타낼 수 있다.

$$q_{ac} = M_r c_p^{'} \frac{dT_r}{dt} = \rho V c_p^{'} \frac{dT_r}{dt}$$
(2-6)

폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

열 축적은 열발생속도와 냉각속도의 차이의 결과이기 때문에 반응기 내의 반 응물의 온도 변화를 발생시킨다. 그러므로, 만약 열교환이 정확하게 반응에 의 한 열방출속도를 보상하여 주지 못한다면 반응기 내의 온도는 식 (2-7)과 같 이 변화할 것이다.

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{q_{rx} - q_{ex}}{M_r \cdot c_n} \tag{2-7}$$

반응물의 공급에 의한 현열(sensible heat due to feed)은 반응기 내용물과 공급되는 반응물의 온도 차이로 나타나는 효과이며, 이는 반회분식 반응공정에 서 반응물의 공급속도가 매우 빠르거나 반응기 내의 반응물과 공급되는 반응물 과의 온도차가 클 때 매우 중요한 역할을 한다. 식 (2-8)로 현열에 대한 효과 를 표현할 수 있다.

$$q_{fd} = \dot{m_{fd}} \cdot \dot{c_{p_{fd}}} \cdot (T_{fd} - T_r)$$
(2-8)

교반기(stirrer)에 의하여 소모된 기계적 에너지(mechanical energy)는 점 성마찰(viscous friction) 에너지로 변화되어지고 최종적으로 열적 에너지로 바 뀌어진다. 화학반응에 의하여 방출되는 열과 비교되어질 때 교반에 의한 열은 대부분 무시되어 질 수 있다. 그러나 중합반응처럼 점도가 높은 물질을 사용하 는 반응에서는 교반에 의하여 생성되는 열을 열수지에 합산되어져야 한다. 교 반에 의한 열은 식 (2-9)와 같이 나타낼 수 있으며, *Ne*는 power number를 의미한다.

$$q_s = Ne \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_s^5 \tag{2-9}$$

열 손실(heat loss)은 반응기와 반응기 주변의 온도차이로 인하여 발생한다. 상업적 크기의 반응기(industrial reactor)에서는 안전상의 이유와 경제적인 이 유로 보온을 실시하고 있고 열 손실이 작기 때문에 무시할 수 있으나, 실험실 크기의 반응기(laboratory scale reactor)에서는 열 손실 항을 고려하여야한 다. 식 (2-10)으로 열 손실 항을 표현할 수 있으며, α는 열손실계수(heat los s coefficient)를 의미한다.

$$q_{loss} = \alpha \cdot (T_{amb} - T_r) \tag{2-10}$$

화학반응공정에서의 열 수지는 식 (2-1)로 표현할 수 있지만, 반응기 안전 을 목적으로 한 열 수지(heat balance)는 교반에 의한 열 발생 항과 반응기의 열 손실 항은 무시할 수 있다. 그러므로 회분식 반응공정과 반응물의 공급속도 가 아주 느리고 반응기 내의 반응물과 공급되는 반응물의 온도차가 작은 회분 식 반응공정에서의 열 수지는 식 (2-11)과 같이 단순화 하여 표현할 수 있다.

$$q_{ac} = q_{rx} - q_{ex} = \rho V c_p' \frac{dT_r}{dt} = (-r_A) V (-\Delta H_r) - U A (T_r - T_c) (2-11)$$

식 (2-11)은 n-th반응에 대하여 식 (2-12)와 같이 표현한 수 있다.

$$\frac{dT_r}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{-r_A}{C_{A0}^{n-1}} - \frac{UA}{\rho V c_{p'}} (T_r - T_c)$$
(2-12)

여기서 단열온도상승 △Tad(adiabatic temperature rise)는 전환율(conver sion)과 연관하여 식 (2-13)과 같이 정의되어 진다.

$$\Delta T_{ad} = \frac{\left(-\Delta H_r\right)C_{A0}X_A}{\rho c_p'} \tag{2-13}$$

식 (2-3)과 식 (2-13)에 의하여, 단열상태에서 발열반응의 진행은 온도상승 과 이로 인한 반응의 가속을 발생시킨다. 그러나 같은 시간에서 반응물질의 소

멸(depletion)은 반응속도의 감소를 이끈다. 이들 두 개의 영향은 서로 상반되 게 작용을 한다. 즉, 온도상승은 속도상수를 지수적으로 증가(exponential inc rease)시켜 반응속도의 지수적 증가로 연결되고, 반응물의 소멸은 반응속도를 감소시킨다.

식 (2-13)에 따르면, 단열상태에서 온도상승과 전환율(conversion)은 반응 열에 의존한 직선적 관계이므로, 주어진 전환율에서 생성된 단열온도상승은 그 크기에 따라 식 (2-12)의 열 수지(heat balance)에서 가장 중요한 변수가 될 수 있다. [그림 2-1]은 서로 다른 단열온도상승을 가진 반응에서 단열상태의 온도 진행을 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 낮은 단열온도상승(Δ Tad < 200 K)에서는 반응물의 소멸이 S자 모양의 곡선을 이끌고, 이 곡선에 서 자기발열(self-heating)은 상당히 있으나 급격한 열적 폭발(thermal explo sion)의 특성을 나타내지는 않는다. 반면에 높은 단열온도상승 (ΔTad > 200 K)에서는 반응물의 소멸이 반응속도에 실제적으로 영향을 주지 못하며, 반응속 도의 감소는 높은 전환율에서 나타난다. 이 경우 5 %의 전환율은 10 K 이상 의 단열온도상승을 이끌어 온도상승에 따른 반응속도의 가속은 반응물의 소멸 에 따른 영향보다 우세하다.



[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이

### 2. 폭주반응(Runaway reaction)

만약 냉각속도(cooling power)가 반응에 의한 열방출속도보다 낮다면, 반응 기 내의 온도는 상승할 것이다. 온도가 높을수록 반응속도는 더 빨라지므로 열 방출속도는 증가할 것이다. 온도의 증가에 따라 반응에 의한 열방출속도는 지 수적으로 증가하지만 반응기의 냉각용량(cooling capacity)는 직선적으로 증가 하기 때문에 냉각용량은 충분하지 않게 되어 반응기 내의 온도는 상승하게 된 다. 따라서 폭주반응(runaway reaction) 또는 열적 폭발(thermal explosion) 은 발생하게 된다.

0차 반응의 발열반응에 대한 단순화된 열 수지를 생각해보면, 반응에 의한 열방출속도  $q_{rx} = f(T)$ 는 온도의 지수함수로 변하고 냉각시스템에 의한 열 제 거  $q_{ex} = f(T)$ 는 온도에 따라 직선적으로 변한다. 이 직선의 기울기는  $U \cdot A$ 이 며, 가로축과의 교점은 냉각시스템의 온도 T<sub>c</sub>이다. 이 열 수지는 [그림 2-2] 와 같이 Semenov Diagram으로 표현되어질 질 수 있다. 열방출속도와 열 제 거가 같을 때 $(q_{rr} = q_{er})$  평형을 이룬다. Semenov Diagram에서 열적 평형은 열방출속도 곡선과 열 제거 직선이 만나는 두 개의 교점에서 발생한다. 낮은 온도에서의 교점(S)에서 온도가 높은 값으로 편차(deviation)이 발생하면 열 제가 항이 우세하기 때문에 온도는 다시 교점(S)로 감소될 것이다. 또한 낮은 온도로 편차가 생기면 열방출속도 항이 우세하기 때문에 온도는 다시 평형이 되는 교점(S)가지 상승할 것이다. 그러므로 낮은 온도에서의 교점(S)를 안정한 평형점(stable equilibrium point) 또는 안정한 운전 지점(stable operating p oint)라고 한다. 반면에 높은 온도에서의 교점(I)에서는 불안정한 시스템을 보 여준다. 교점(I)에서 낮은 온도로의 편차는 열 제거 항이 우세하기 때문에 온도 는 교점(S)까지 감소할 것이나, 높은 온도로의 편차는 열방출속도 항이 우세하 기 때문에 폭주반응 상태가 일어날 것이다.

열 제거 항의 직선 $(q_{ex1})$ 과 온도 축과의 교점은 냉각시스템의 온도 $(T_c)$ 를 나

타낸다. 따라서 냉각시스템의 온도가 높을수록 열 제거 항의 직선은 오른쪽으 로 평행 이동한다(점선). 두 개의 교점은 하나의 교점(C)으로 될 때까지 간격은 가까워진다. 이 교점은 접선(tangent)이 되며 불안정한 운전 조건이 된다. 이 조건에서의 냉각시스템의 온도를 임계온도라고 한다( $T_{c, arit}$ ). 냉각 매체(cooling medium)의 온도가  $T_{c, arit}$ 보다 높을 경우 열 제거 항( $q_{ex3}$ )은 열방출속도 항과 교점을 가지지 않으므로 열 수지 방정식에 해법(solution)은 없으며 폭주반응 은 불가피하게 발생하게 된다.



[그림 2-2] Semenove Diagram with different  $T_c$ 

열 제거 항의 직선 $(q_{ex1})$ 과 온도 축과의 교점은 냉각시스템의 온도 $(T_c)$ 를 나 타낸다. 따라서 냉각시스템의 온도가 높을수록 열 제거 항의 직선은 오른쪽으 로 평행 이동한다(점선). 두 개의 교점은 하나의 교점(C)으로 될 때까지 간격은 가까워진다. 이 교점은 접선(tangent)이 되며 불안정한 운전 조건이 된다. 이 조건에서의 냉각시스템의 온도를 임계온도라고 한다 $(T_{c,crit})$ . 냉각 매체(cooling medium)의 온도가  $T_{c,arit}$ 보다 높을 경우 열 제거 항 $(q_{ex3})$ 은 열방출속도 항과 교점을 가지지 않으므로 열 수지 방정식에 해법(solution)은 없으며 폭주반응 은 불가피하게 발생하게 된다.

냉각매체의 임계온도에서 공정이 운전될 때 냉각매체의 약간의 온도 증가는 폭주상황을 이끈다. 열 제거 항의 직선의 기울기는 U·A이므로 총괄열전달계수 (U)의 감소는 직선 기울기의 감소를 의미하며, [그림 2-3]에서 열 제거 항의 직선이  $q_{ex1}$ 에서  $q_{ex2}$ 로의 이동하여 임계상황(point C)을 이끈다. 이러한 현상 은 열교환 시스템에 파울링(fouling)이 발생하였거나, 반응기 내부 표면의 스케 일로 인하여 발생할 수 있다. 또한 Scale-up으로 인한 열교환면적(A)이 변함 으로써 열 제거 항의 기울기가 변하여 공정조건이 임계조건(point C)으로 바뀔 수 있다. 이렇듯 U,A, T<sub>c</sub>와 같은 공정변수(operating parameter)의 변화에 의하여 반응공정의 공정조건이 "안정(stable)"에서 "불안정(instable)"으로 바뀔 수 있다는 것에 유의하여야 한다.



[그림 2-3] Semenove Diagram with different UA

## 3. 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)

[그림 2-4]에서와 같이 반응기가 반응온도 Tp에서 냉각실패가 일어난다고 가정하자(Point 4). 시나리오는 냉각실패 후 반응기 내의 온도 진행의 묘사로 구성되어 진다. 만약 냉각실패 순간에서 반응기 내에 미 반응물질이 존재한다 면, 미 반응물의 반응에 의하여 반응기 내의 온도는 상승하게 될 것이다. 냉각 실패에 따른 반응기 내의 온도 상승은 미 반응물의 양에 의하여 결정되며, *MTSR*(Maximum Temperature of Synthesis Reaction) 라 불리는 온도수 준까지 상승하게 된다. 이 온도에서 2차 분해반응이 개시되어 지고, 분해반응 에 의해 생성된 열은 더 높은 온도 상승을 가져와 최종온도(*T<sub>end</sub>*)에 도달하게 된다. 요구되는 반응(desired reaction)인 합성반응의 제어 실패로 인하여 2차 분해반응이 시작된다는 것을 알 수 있다.

다음의 질문은 폭주반응의 시나리오를 전개하는데 도움을 줄 수 있는 6가지 요점이며, 화학반응공정의 열적 위험성평가를 위해 요구되어지는 데이터 결정 을 위한 가이드를 제공한다.



[그림 2-4] 냉각실패 시나리오(Cooling Failure Scenario)

#### 질문 1 : 공정온도 $(T_p)$ 는 냉각시스템에 의해 제어 될 수 있는가?

정상운전(normal operation) 동안 반응기의 온도를 제어하기 위한 충분한 냉각의 보장으로 반응 진행(reaction course)을 제어하는 것은 필수적이다. 반응의 열적 제어를 보장하기 위해서는 반응기 내에서 방출되는 열을 제거하기 위한 냉각시스템의 능력(power of cooling system)이 충분해야 한다. 중합반 응과 같은 반응물질의 점도변화와 반응기 벽에서의 파울링(fouling)의 경우 냉 각 능력이 나빠질 수 있으므로 특별한 주의를 기울여야 한다. 요구되는 데이터 는 열방출속도( $q_{rx}$ )와 반응기의 냉각용량( $q_{ex}$ ) 이며, 이것은 반응열량계의 실험 으로부터 얻을 수 있다.

질문 2 : 요구되는 반응(desired reaction)의 폭주 후 도달하게 되는 온도는? 만일 냉각 실패 후 미 반응물이 반응 혼합물에 여전히 존재 한다면, 그들은 제어되지 않는 경로로 반응 될 것이고 단열온도상승을 이끌 것이다. 반응기에 남아있는 미 반응물은 축적된 반응물로 간주되어 진다. 단열온도상승에 이용 가능한 에너지는 미 반응물의 축적 분율에 비례한다. 따라서 질문 2에 대한 답 변을 위해서는 시간의 함수로써 미 반응물의 축적율(the degree of accumula tion :  $X_{ac}$ )에 대한 데이터가 필요하다. *MTSR*(Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)의 개념은 이러한 목적으로 개발되었다.

$$MTSR = T_p + X_{ac} \cdot \bigtriangleup T_{ad,rx} \tag{2-14}$$

MTSR을 계산하기 위한 미 반응물의 축적율 $(X_{ac})$ 와 단열온도상승 $(\Delta T_{ad,rx})$ 는 반응열량계 등의 실험에서 얻어진 반응열(heat of reaction) 등의 데이터로 부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta T_{ad,rx} = \frac{Q'}{c_p'} \tag{2-15}$$

$$X_{ac}(t) \approx 1 - X_{th}(t) = 1 - \frac{\int_{0}^{t} q_{r} dt}{\int_{0}^{\infty} q_{r} dt}$$
 (2-16)

식 (2-16)에서  $X_{th}$ 는 열적 전환율(thermal conversion),  $1 - X_{th}$ 는 열 축 적율을 의미한다. 미 반응물의 축적율( $X_{ac}$ )은 열 축적율 $(1 - X_{th})$ 로써 계산되어 질 수 있다.

#### 질문 3 : 2차 분해반응의 폭주 후 몇 도달되는 온도는?

MTSR의 온도는 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작될 수 있다. 제어되지 않은 분해에 의한 2차 반응으로 인하여 추가적인 폭주를 이끌 것이다. 2차 분해반응의 열적 데이터는 분해반응에서의 단열온도상승 $(\Delta T_{ad,d})$ 과 MTSR의 온도로부터의 최종온도를 제공하여 줄 수 있다.

$$T_{end} = MTSR + \triangle T_{ad,d} \tag{2-17}$$

최종온도( $T_{end}$ )는 폭주반응으로 인하여 발생할 수 있는 결과를 예측할 수 있는 지표이다. 2차 분해반응의 열적 데이터는 DSC, ARC, Calvet calorimeter 등의 열량계 실험에 의하여 얻을 수 있다.

#### 질문 4 : 어느 순간에서의 냉각실패가 최악의 결과를 발생시키는가?

냉각실패의 시간을 알 수 없으므로 최악의 순간에 일어난다고 가정해야 한 다. 즉, 폭주는 미 반응물의 축적율이 최대이거나 반응 혼합물의 열적 안정성(t hermal stability)이 임계(critical)에 있을 때 발생한다고 가정하는 것이다. 미 전환된 반응물의 양과 반응질량의 열적 안정성은 시간에 따라 변한다. 따라서 열적 포텐셜(thermal potential)이 가장 높은 미 반응물의 양이 최대가 되는 순간을 아는 것은 중요하다. 미 반응물이 존재하는 각각의 순간에서 냉각실패 에 따른 반응기의 온도는 식 (2-18)과 같이 계산 할 수 있으며 최대값이 *MTSR*이 된다.

$$T_{cf} = T_p + X_{ac}(t) \cdot \Delta T_{ad,rx}$$
(2-18)

$$MTSR = [T_{cf}]_{\text{max}}$$
(2-19)

#### 질문 5 : 요구되는 반응(desired reaction)의 폭주는 얼마나 빠르나?

생각실패 시 반응기의 온도가 공정온도( $T_p$ )에서 *MTSR*까지 상승하기 위해 서는 시간이 소요될 것이다. 그러나 일반적으로 상업적 반응기(industial react or)는 요구되는 반응(desired reaction)이 빨리 진행될 수 있는 온도에서 운전 되기 때문에, 정상운전조건의 반응온도 이상의 온도 상승은 반응의 가속을 일 으킬 것이다. 대부분의 경우 이 기간은 매우 짧다(그림 2-4의 5구간).

요구되는 반응(desired reaction)에서 폭주반응이 일어나는 기간은 식 (2-2 0)과 같이 반응의 초기 열방출속도(initial heat release rate)와 *TMR*<sub>ad</sub>(Time to Maximum rate under adiabatic conditions) 개념으로 추정할 수 있다.

$$TMR_{ad} = \frac{c_p' \cdot R \cdot T_p^2}{q_{(T_p)} \cdot E}$$
(2-20)

#### 질문 6 : MTSR에서 시작된 분해반응의 폭주는 얼마나 빠른가?

MTSR의 온도는 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작될 수 있다. 제어되지 않은 분해에 의한 2차 반응으로 인하여 추가적인 폭주를 이끌 것이다. 2차 분해반응의 역학(dynamics)은 사고의 가능성(probability)를 결정하는 중요한 역할을 한다. TMR<sub>ad</sub>(Time to Maximum rate under adiabatic conditions)의 개념은 이 목적을 위해 사용되어 진다.

폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

$$TMR_{ad} = \frac{c_p' \cdot R \cdot T_{MTSR}^2}{q_{(MTSR)} \cdot E}$$
(2-21)

앞에서 설명한 6가지 핵심 질문은 공정의 열적 안전성에 대한 기본적인 지 식임을 인식해야 한다.

## 4. 폭주반응의 피해크기(Severity)와 가능성(Probability)

일반적으로 위험(risk)은 사고피해의 크기(severity)와 가능성(probability) 과의 곱으로 정의 되므로, 위험성 평가(risk assessment)를 위해서는 가능성 과 피해크기의 평가가 필요하다. 화학반응공정에서 열적 위험은 공정조건 실패 로 인한 폭주반응이다. 그러므로 해당 반응공정에 대한 폭주반응의 피해크기(s everity)와 발생 가능성(probability에 대한 이해가 필요하다.

폭주반응의 피해크기(severity)는 단열온도상승(△*T<sub>ad</sub>*)를 활용하여 〈표 2-1〉과 같이 세 개 또는 네 개의 레벨로 구분되어진다. 단열온도상승이 클수록 냉각실패 시 반응기의 온도상승 속도는 빨라진다. 특히, 200 K 이상의 단열온 도상승에서는 냉각실패 시 반응기의 온도상승은 매우 급격히 일어나며, 50 K 이하의 단열온도상승에서는 반응기 내에 열적 폭발(thermal explosion)은 발 생하지 않아 압력상승에 의한 위험이 존재하지 않는다면 사고의 피해크기(seve rity)는 낮다고 할 수 있다.

Simplified	Extended	∆Tad (K)	Order of magnitude of Q′ (kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 - 400	400 - 800
Medium	Medium	50 - 200	100 - 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

〈표 2-1〉 폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가 기준

폭주반응의 가능성(Probability)는 시간 스케일(time-scale)로 표현되어지는  $TMR_{ad}$ (Time to Maximum rate under adiabatic conditions)의 개념을 활용하여  $\langle \pm 2-2 \rangle$ 와 같이 세 개 또는 여섯 개의 레벨로 평가되어 질수 있다. 만약 반응기의 냉각실패 후 2차 분해반응으로 인한 매우 빠른 폭주가 일어나기 전에 충분한 시간이 있어 비상조치를 취할 수 있다면 폭주반응의 가능성(probability)는 낮을 것이다. 일반적으로 상업적 크기(industrial scale)의 화학반응에서  $TMR_{ad}$ 가 24시간 보다 길면 푹주반응의 가능성(probability)은 낮다고 고려할 수 있으며, 8시간 보다 짧으면 푹주반응의 가능성(probability)은 높다고 할 수 있다.

Extended	TMRad (hr)
High Frequent	
Probable	1 - 8
Occasional	8 - 24
Seldom	24 - 50
Remote	50 - 100
Almost impossible	> 100
	Extended Frequent Probable Occasional Seldom Remote Almost impossible

〈표 2-2〉 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준

## 5. 열적 위험성에 대한 임계성(Criticality) 평가

[그림 2-5]에서 볼 수 있듯이 공정온도, MTSR 등의 온도레벨(temperatur e levels)에 따라 반응공정의 열적 위험성에 대한 위험도(criticality)을 평가할 수 있으며, 이로부터 여러 형태의 시나리오를 만들 수 있다. 또한 위험도 등급 (criticality classes)은 위험성평가 뿐만 아니라 적절한 위험감소 대책을 선택 하기 위한 도구로도 활용할 수 있다. [그림 2-5]에서  $T_p$ 는 공정온도(process temperature), MTSR(Maximum Temperature of the Synthesis Reactio n)은 냉각실패 시 합성반응에 의하여 반응기가 도달할 수 있는 최대온도, *MTT*(Maximum Temperature for technical reasons)는 기술적 근거에 의 한 최대온도(개방계 반응시스템에서는 끓는점이 되고, 밀폐계 반응시스템에서는 안전밸브나 파열판의 설정압력으로 반응시스템의 최대허용압력에서의 온도), *T*<sub>D24</sub>는 *TMR*<sub>ad</sub>가 24시간이 되는 온도를 의미한다.



#### 1) 위험도 등급 1 (Criticality class 1)

반응공정의 온도제어 실패 후 반응기의 온도는 기술적 허용치(technical lim it, *MTSR < MTT*)에 도달하지 않고, *MTSR*이 *T<sub>D24</sub>* 이하로 유지됨으로 분 해반응은 촉발될 수 없다. 단지 반응물이 열 축적(heat accumulation) 상태로 오랫동안 유지된다면 *MTT*에 다다를 수 있다. 그래서 증발냉각(evaporative cooling)이 추가적이 안전장벽(safety barrier)의 역할을 한다. 위험도 등급 1 의 반응공정은 열적 위험성이 낮다. 이 등급에서는 특별한 안전조치가 요구되 지 않는다. 그러나 열 축적 조건하에서 반응물이 장시간 유지되어서는 안 된 다. 증발냉각이나 비상시 압력완화장치의 설계가 적절한 안전장벽으로 활용할 수 있다.

#### 2) 위험도 등급 2 (Criticality class 2)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치 (*MTSR < MTT*)에 도달하지 않고, *MTSR < T<sub>D24</sub>*이므로 분해반응은 촉발될 수 없다. *MTT*가 *T<sub>D24</sub>*보다 높음에도 불구하고 위험도 등급 1과 유사하다. 만약 반응물이 열 축적 상태에 서 장시간 유지되면 분해반응이 발생하고 *MTT*에 도달하게 된다. 이 경우 *MTT*에서 열방출속도가 매우 높다면 끓는점에 도달하는 것은 위험이 될 수 있다. 반응물이 열 축적 상태에서 장시간 유지되지 않는다면 위험도 등급 2의 반응공정은 열적위험성이 낮다.

열 축적을 피할 수 있다면 특별한 안전조치는 필요하지 않고, 열 축적을 배 제할 수 없다면 증발냉각 또는 비상압력완화장치가 안전장벽으로 활용되어져야 한다.

#### 3) 위험도 등급 3 (Criticality class 3)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치(*MTSR > MTT*)에 도달하게 되나 *MTSR < T<sub>D24</sub>*이므로 분해반응은 촉발되지 않는다. 이 상황에서 공정의 안전은 *MTT*에서 반응의 열방출속도에 의존하게 된다.

그 첫 번째 조치는 증발냉각을 사용하거나 감압을 사용하는 것이다. 증류 시 스템은 비상조치의 목적으로 설계되어야 하고 유틸리티 실패 시에도 비상조치의 기능을 가져야 한다. 백업 냉각시스템(backup cooling system), 반응물의 덤 핑(dumping) 또는 급냉(quenching)도 사용할 수 있다. 그 대신에 압력완화장 치를 사용할 경우 이것은 2상 흐름(two phase flow)으로 설계가 되어져야 하 고 장비 외부로의 반응물 분출을 피하기 위하여 Catch Pot를 설치하여야 한다.

#### 4) 위험도 등급 4 (Criticality class 4)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치(*MTSR > MTT*)에 도달하게 되고 *MTSR > T<sub>D4</sub>*이므로 이론적으로 분해반응은 촉발될 수 있다. 이상황에 서 공정의 안전은 *MTT*에서의 열방출속도와 분해반응에서의 열방출속도에 의 존하게 된다. 증발냉각과 비상시 압력완화장치가 안전장벽으로 활용 할 수 있 다. 위험도 등급 4는 위험도 등급 3과 비슷하지만, 한 가지 커다란 차이점은 기술적 조치(technical measures)가 실패할 경우 2차 분해반응이 촉발된다는 것이다. 따라서 신뢰성 있는 기술적 조치가 요구되며 이것은 위험도 등급 3과 같은 방법으로 설계되어져 한다. 추가적으로 2차 분해반응에 대한 열방출속도 를 고려하여야 한다.

### 5) 위험도 등급 5 (Criticality class 5)

반응공정의 온도제어 실패 후 *MTSR* > *T*<sub>D24</sub>이므로 2차 분해반응은 촉발될 것이고, 2차 분해반응 동안에 기술적 허용치에 도달하게 된다. 이 경우 *MTT* 에서 2차 분해반응의 열방출속도가 매우 높아 임계압력증가(critical pressure increase)를 가져오기 때문에 증발냉각이나 압력방출장치가 안전장벽으로 작용 을 할 없다. 따라서 위험도 등급 5의 반응공정은 열적위험성이 매우 높다.

위험도 등급 5의 반응공정에서는 요구되는 반응(desired reaction)과 2차 분 해반응 사이에 안전장벽이 없으므로 단지 급냉(quenching)이나 덤핑(dumpin g)을 사용할 수 없다. 대부분의 분해반응은 높은 에너지를 방출하기 때문에 안 전조치의 설계 시 특별한 주의를 기울여야 한다. 폭주반응에 대한 피해크기(se verity)나 가능성(probability)을 줄이기 위하여 대안적인 공정설계(alternative design of the process)를 고려할 수도 있다. 대안적인 공정설계로는 미 반응 물의 축적량을 줄이기 위해 반회분식 공정의 최적화, 회분식에서 반회분식 공 정으로의 변경, 농도의 감소(reduce the concentration), 연속공정(continuou s)으로의 변경 등이 있다.

#### 6) 안전장벽(safety barrier)으로서 MTT 이용의 고려

위험도 등급 3과 4에 대응되는 시나리오에서 기술적 허용치(technical limi t)는 중요한 역할을 한다. 증류나 환류 시스템에서 두 손실(head loss)을 증가 시킬 수 있는 반응물의 팽윤(swelling)이나 증발 관(vapor tube)에서의 범람(fl ooding)의 가능성이 있다면 특별한 주의를 기울여야 한다. 응축기는(condense r)는 상대적으로 높은 증발속도(vapor velocity)에서 충분한 용량을 제공하여 야 한다. 더 나아가 환류 시스템(reflux system)은 일반적인 모드 실패를 피하 기 위하여 독립적인 냉각매체 운전되도록 설계되어야 한다.

밀폐계 반응시스템에서 기술적 허용치는 반응기의 압력완화시스템의 설정압 력에 도달하는 온도가 될 것이다. 이 경우 설정압력에 도달하기 전에 반응기의 제어로 감압이 가능할 것이다. 이것으로 제어할 수 있는 온도에서 반응을 완화 시킬 수 있다.

### 6. 열적 위험성평가 절차

반응기의 냉각실패에 대해 기술된 6개의 핵심 질문은 화학반응공정의 열적 위험성 평가와 확인을 도와준다. 그 첫 번째 단계는 평가의 기초로 활용되고 이해가 쉽게 되도록 냉각실패 시나리오를 결정하는 것이다. [그림 2-6]에서 제 안된 절차는 실험실에서 데이터 결정의 측면을 고려하여 가혹도(severity)와 가 능성(probability)을 분리하여 제안된 것이다. 두 번째 단계는 위험을 감소시키 기 위한 조치(measures)의 설계(design) 및 선택을 돕기 위하여 임계성 등급 을 결정하는 것이다.



[그림 2-6] Criticality index를 사용한 열적 위험성평가 절차

## 표. 실험 장비 및 방법

## 1. 시차주사열량계(DSC ; Differential Scanning Calorimeter)

1) 실험장비

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타 내는 분석 방법이다. 즉, 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인 가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 〈표 3-1〉과 같다. 본 위험성평가에서는 DSC를 이용하여 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에서 사용되는 원료물질과 정상운전조건 반응혼합물의 열 안정성을 조사하였다.

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	К
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	ΔL(%)	m

〈표 3-1〉 열분석 측정방법의 종류

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; W att)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 나타낸다. [그림 3-1]에서 볼 수 있듯이 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너 지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열 (Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생되는 열적 거 동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transitio n), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.



[그림 3-1] DSC에 실험에 의한 시료의 열유속 예시

본 위험성평가에서 사용된 시차주사열량계(DSC)는 스위스의 METTLER TOLEDO사에서 제작한 실험장비로 [그림 3-2]에 나타내었다. 본 시차주사열 량계(DSC)는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measure cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) ℃의 작동범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다. Measure cell의 사양은 〈표 3-2〉에 나타내었다.



[그림 3-2] 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter)

〈표	3–2>	DSC	measuring	cell	사양
----	------	-----	-----------	------	----

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) ℃
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 <i>µ</i> W

## 2) 실험방법 및 조건

폴리우레탄 수지 접착제 중합공정 원료물질의 열 안정성을 조사하기 위한 실 험의 경우, DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 pan을 사용하였으며, pan 에 시료를 담은 후 piercing kit를 이용해 1 mm 가량의 pinhole을 뚫은 lid 로 sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 (1 ~ 5) mg, 공기 분위기 하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, 5 ℃/min의 승온속도로 (30 ~ 500) ℃의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

정상운전조건 반응혼합물의 열 안정성 조사를 위한 실험의 경우, DSC의 시

폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

료용기는 Stainless steel 재질의 pan을 사용하였으며, pan에 시료를 담은 후 sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 약 2 mg, 5 ℃/min의 승온 속도로 (30 ~ 300) ℃의 온도범위에서 측정하였다. 실험에 사용된 반응혼합 물은 실제 중합공정에서 적용되는 원료물질의 중량비를 사용하여 총 반응혼합 물이 30 g 되도록 혼합한 후 일정량을 샘플링한 것이다.

## 2. 가속속도열량계(ARC ; Accelerating Rate Calorimeter)

1) 실험장비

정상운전조건 반응혼합물의 폭주반응 거동을 조사하기 위한 실험에 사용된 가속속도열량계(ARC)는 단열열량계로 영국의 THT(Thermal Hazard Technol ogy)사에서 제작한 실험장치로 [그림 3-3]에 나타내었다.

가속속도열량계(ARC)는 단열조건에서 물질의 열안정성을 측정하는 장비로 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, self he ating rate, TMR(Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다. 시료가 투입되는 bomb의 용량은 10 ml이며 재질은 Hastelloy, Titanium 등 다양 하다. 장비의 운전모드는 Heat-Wait-Seek이며, 발열의 detection sensitivit y는 0.01 ℃/min 또는 0.02 ℃/min를 사용한다. 가속속도열량계(ARC)의 사 양을 〈표 3-4〉에 나타내었다.

단열열량계에서 얻어지는 모든 측정값들은 bomb의 열손실(thermal inertia) 을 반영하기 위하여 phi factor를 사용하여 보정되어져야 한다. 식 (3-1)과 식 (3-2)에 의하여 phi factor와 최종온도를 구할 수 있다.

$$\Phi = \frac{M_r \cdot c'_{pr} + M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{pr}} = 1 + \frac{M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{pr}}$$
(3-1)

$$T_f = T_0 + \Phi \cdot \Delta T_{ad} \tag{3-2}$$

표. 실험 장비 및 방법 <sup>31</sup>



[그림 3-3] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)

〈표 3-3〉	가속속도열량계(ARC)의	사양
---------	---------------	----

항 목	Spec.
온도 범위	(0 ~ 600) °C
압력 범위	(0 ~ 200) bar
Sensitivity	0.002 °C/min exotherm onset detection
Adiabatic tracking	20 °C/min
Bomb 용량	10 ml
Control mode	heat-wait-seek, ramping, isothermal

#### 2) 실험방법 및 조건

실험에 사용된 반응혼합물은 두 가지의 방법으로 제조하여 사용하였다. 첫 번째는 실제 중합공정에서 적용되는 중량비를 사용하여 샘플 bomb에 총 반응 혼합물이 5 g 되도록 상온에서 직접 혼합한 것이고, 두 번째는 실제 중합공정 에서 적용되는 중량비를 사용하여 총 반응혼합물이 30 g 되도록 (40 ~ 50) ℃에서 혼합한 후 5 g을 샘플링하여 샘플 bomb에 투입하여 사용하였다.

시료가 투입된 bomb를 가속속도열량계(ARC)에 장착한 후, 〈표 3-4〉와 같 이 (50 ~ 200) ℃의 온도범위, Heat-Wait-Seek의 운전모드, 0.02 ℃/min 의 발열 Detection Sensitivity, 5 ℃의 Heat step temperature로 가속속도 열량계(ARC)의 조건을 설정하여 실험을 실시하였다.

구 분	실험 조건
Bomb material	Hastelloy (10 ml)
Temperature range	(50 ~ 200) °C
Operation mode	heat - wait - seek
Heat step temperature	5 ℃
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min
Wait time	15 min
sample mass	5 g

〈표 3-4〉가속속도열량계(ARC) 실험조건

## Ⅳ. 결과 및 고찰

## 1. 원료물질 및 반응혼합물의 열안정성

시차주사열량계(DSC)를 이용하여 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 원료 물질과 반응혼합물에 대한 열 안정성 실험을 수행하였다.

중합공정의 원료물질인 Polypropylene glycol(PPG-1000D)을 알루미늄 재 질의 개방형 pan에 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지하면서 시차주 사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 500) ℃의 온도범위에서 PPG의 열 안정성 에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-1]에 나타내었다. [그림 4-1]에서 알 수 있 듯이 105 ℃에서부터 발열피크가 발생하여 267 ℃에서 종결되었다. 발열은 P olypropylene glycol(PPG-1000D)이 분해되어 Propylene oxide가 생성되면 서 발생하는 것으로 판단된다. 발생한 발열량은 2977 J/g이며, 최대발열피크 는 200 ℃ 부근에서 나타났다. Polypropylene glycol(PPG-1000D)이 105 ℃ 부근에서 분해되어 Propylene oxide이 생성되면서 발생하는 발열량은 상당 히 높다고 할 수 있다. 이는 중합공정에서 온도제어 실패로 반응온도가 105 ℃ 이상으로 상승할 시 미 반응된 Polypropylene glycol(PPG-1000D)이 분 해되어 반응기의 온도와 압력을 상승시킬 수 있다는 것을 의미한다.

폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에서 사슬 연장제(chain extender)로 사용 되어지는 원료물질인 Neophentyl glycol(NPG)을 알루미늄 재질의 개방형 pa n에 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지하면서 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 500) ℃의 온도범위에서 NPG의 열 안정성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-2]에 나타내었다. [그림 4-2]에서 볼 수 있듯이 3개의 흡열피 크가 발생하는 것을 알 수 있다. (36 ~ 54) ℃에서 발생하는 첫 번째 흡열피 크는 Neophentyl glycol(NPG)가 고체-고체 상변화 물질(Phase change mat 폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

erals, PCMs)로 알려져 있으므로 고체-고체 상변화로 인한 흡열반응으로 판 단되며, 130 ℃ 부근에서 발생하는 두 번째 흡열피크는 Neophentyl glycol(N PG)가 용융되어 발생하는 것으로 판단된다. 또한 (133 ~ 181) ℃에서 발생하 는 세 번째 흡열피크는 흡열분해에 의해 발생하는 것으로 사료된다. Neophent yl glycol(NPG)의 열 안정성 실험에서 알 수 있듯이 흡열현상만 나타나므로 중합공정에서 개별적인 열적 위험성은 없다고 할 수 있다.



[그림 4-1] PPG-1000D의 열 안정성 실험결과

🚧화학사고 예방 및 원인규명을 위한



[그림 4-2] NPG의 열 안정성 실험결과

폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에서 사슬 연장제(chain extender)로 사용 되어지는 원료물질인 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol(BEPD)을 알루미늄 재질의 개방형 pan에 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지하면서 시차 주사열량제(DSC)를 사용하여 (30~500) ℃의 온도범위에서 BEPD의 열 안정 성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-3]에 나타내었다. [그림 4-3]에서 볼 수 있듯이 두 개의 흡열피크기 발생하는 것을 알 수 있다. 42 ℃ 부근에서 발생하 는 첫 번째 흡열피크는 용융에 의한 것이며, (139~205) ℃에서 발생하는 두 번째 흡열피크는 증발에 의한 흡열로 사료된다. 증발에 의한 흡열량은 -364.69 J/g으로 나타났다. 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol(BEPD)의 열 안정성 실험에서 알 수 있듯이 흡열현상만 나타나므로 중합공정에서 개별적 인 열적 위험성은 없다고 할 수 있다.

폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에서 원료물질인 4,4`-methylenebis(phenyl isocyanate) [MDI]을 알루미늄 재질의 개방형 pan에 투입하고 공기를 50 폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

ml/min의 속도로 퍼지하면서 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 500) ℃의 온도범위에서 MDI의 열 안정성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-4]에 나타내었다. [그림 4-4]에서 볼 수 있듯이 42 ℃ 부근에서 MDI 용융으로 인 한 -99.42 J/g의 흡열피크가 발생하였으며, (262 ~312) ℃에서 121.57 J/g 의 발열피크가 분해에 의하여 발생한 것으로 사료된다. MDI의 분해로 인한 발 열피크가 260 ℃이상에서 발생하므로 중합공정의 반응온도(80℃ 이하)를 고려 할 때 개별적인 열적 위험성은 없는 것으로 판단된다.

플리우레탄 수지 접착제 중합공정에서 촉매로 사용되는 Stannous octoate 를 알루미늄 재질의 개방형 pan에 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지 하면서 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 500) ℃의 온도범위에서 Sta nnous octoate의 열 안정성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-5]에 나타내었 다. [그림 4-5]에서 볼 수 있듯이 (217 ~ 435) ℃의 범위에서 분해로 보이는 발열피크가 2797.82 J/g의 크기로 나타났다. Stannous octoate는 폴리우레 탄 수지 접착제 중합공정의 촉매로서 아주 소량(0.1 ~ 0.5 wt%) 첨가되고 발 열피크가 210 ℃이상에서 발생하므로 중합공정의 반응온도(80℃ 이하)를 고려 할 때 개별적인 열적 위험성은 없는 것으로 판단된다.

플리우레탄 수지 접착제 중합공정의 원료물질을 혼합한 반응혼합물의 열 안 정성을 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 실험한 결과를 [그림 4-6]과 [그림 4 -7]에 나타내었다. [그림 4-6]은 개방형 pan을 사용하여 실험한 결과이며, [그림 4-7]은 밀폐형 pan을 사용하여 실험한 결과이다. 개방형 pan을 사용하 여 실험한 결과인 [그림 4-6]에서 볼 수 있듯이 상온에서 107 ℃까지 용제로 사용되는 Methyl ethyl ketone(MEK) 등의 저비점 물질의 휘발 등에 의한 흡 열피크가 약하게 관찰되었으며, (253 ~ 397) ℃의 온도범위에서 반응혼합물 의 제조 시 반응이 이루어진 소량의 폴리우레탄 수지와 촉매인 Stannous oct oate의 분해로 추정되는 발열피크가 1678.12 J/g의 크기로 나타났다. 또한 밀 폐형 pan을 사용하여 실험한 결과인 [그림 4-7]에서 볼 수 있듯이 208 ℃ 부 근에서부터 개방형 pan을 사용한 실험 결과와 유사하게 반응혼합물의 제조 시 반응이 이루어진 소량의 폴리우레탄 수지와 촉매인 Stannous octoate의 분해 로 추정되는 급격한 발열피크가 발생하였다.

개방형 pan과 밀폐형 pan을 사용하여 반응혼합물의 열 안전성을 실험한 결 과인 [그림 4-6]과 [그림 4-7]에서 알 수 있듯이 폴리우레탄 수지 접착제 중 합반응에 의한 발열피크는 나타나지 않았다. 이는 소량(mg)의 반응혼합물이 열 안정성 실험에 사용되고 시차주사열량계(DSC)의 장비 특성상 교반을 실시하지 못하여 중합반응이 일어나지 않은 것으로 보인다. 따라서 폴리우레탄 수지 접 착제 중합공정의 중합반응열에 의한 열적 위험성평가를 위해서는 교반이 이루 어지는 Multimax Reactor 등의 반응열량계를 사용하여 중합반응열을 측정함 으로써 가능할 것으로 사료된다.



[그림 4-3] BEPD의 열 안정성 실험결과

폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가



[그림 4-4] MDI의 열 안전성 실험결과



[그림 4-5] Stannous octoate의 열 안정성 실험결과



[그림 4-6] 반응혼합물의 열 안전성 실험결과 (공기 분위기의 개방형 pan 조건)



춛화학사고 예방 및 원인규명을 위한

### 2. 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동

플리우레탄 수지 접착제 중합공정의 반응혼합물에 대한 폭주반응의 열적 거 동에 대한 실험을 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 수행 하였다. 반응혼합물은 2 가지의 방법으로 제조하여 사용하였다. 첫 번째는 상온 에서 가속속도열량계의 샘플 bomb에 직접 5 g의 반응혼합물을 제조하여 폭주 반응에 대한 열적 거동 실험을 수행하였으며, 두 번째는 (40 ~ 50) ℃의 온도 에서 30 g이 되도록 반응혼합물을 제조한 후 5 g을 샘플링하여 가속속도열량계 의 샘플 bomb에 주입한 후 폭주반응에 대한 열적 거동 실험을 수행하였다.

[그림 4-8]은 반응혼합물을 첫 번째 방법으로 제조하여 폭주반응에 대한 열 적 거동 실험결과를 나타낸 것이다. [그림 4-8]에서 볼 수 있듯이 실험은 (50 ~ 90) ℃의 온도범위에서 수행되어 졌으며, 중합반응은 실험시작 온도인 50 ℃에서부터 개시되어 반응혼합물의 온도는 단열온도상승에 의하여 125분 동안 약 59 ℃까지 도달하였다. 이후 반응혼합물이 약 90 ℃에 도달할 때 까지 추 가적인 중합반응은 일어나지 않았다. 이는 폴리우레탄 수지 접착제 중합반응이 정상적으로 진행된 것이 아니고 아주 일부분만 진행이 된 것으로 보여 진다. 이와 같은 현상은 가속속도열량계의 실험장비 특성상 반응혼합물을 교반하지 못하여 발생하는 현상으로 판단된다.

[그림 4-9]는 반응혼합물을 두 번째 방법으로 제조하여 폭주반응에 대한 열 적 거동 시험결과를 나타낸 그림이다. [그림 4-9]에서 볼 수 있듯이 실험은 (60 ~ 250) ℃의 온도범위에서 수행되어 졌으며, 폴리우레탄 수진 접착제 중 합반응은 실험이 수행된 온도범위에서 나타나지 않았다. 반응혼합물을 첫 번째 방법으로 제조하여 실험한 결과에서 나타나 초기 반응이 두 번째 방법으로 반 응혼합물을 제조하여 실험한 결과에서 나타나지 않은 이유는 (40 ~ 50) ℃에 서 반응혼합물을 제조하는 동안 초기 중합반응이 일어난 것으로 보여 지며, 실 제로 반응혼합물 제조 시 중합에 의한 발열반응으로 반응혼합물의 온도가 상승

#### 춛화학사고 예방 및 원인규명을 위한

합반응이 일어나지 않은 것은 실험장비 특성상 반응혼합물의 교반이 이루어지 지 않아 발생하는 현상으로 여겨진다.

이상과 같이 두 종류의 반응혼합물로 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 폭 주반응에 대한 열적 거동을 조사하기 위하여 가속속도열량계로 실험을 실시하 였으나, 교반을 실시하지 못하는 실험장비의 한계로 열적위험성에 대한 실험결 과를 얻지 못하였다. 하지만 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정은 교반에 상당 한 영향을 받는 반응이라는 것을 알 수 있었다. 또한, 반응혼합물의 교반이 이 루어질 수 있도록 실험장비의 개선을 실시한 후 추가적인 열적 거동에 대한 실 험이 실시되어져야 할 것으로 사료된다.



[그림 4-8] 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동 실험결과(1)

폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가



[그림 4-9] 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동 실험결과(2)

## 3. 동종재해 예방대책

플리우레탄 수지 접착제 중합공정의 원료물질과 반응혼합물에 대한 열안정성 실험결과와 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동 실험결과를 바탕으로 제시 된 동종재해 예방대책은 다음과 같다. 교반에 대한 영향으로 반응혼합물의 폭주 반응에 대한 열적 거동 실험이 정확하게 이루지지 않아 TMR<sub>ad</sub>(Time to Maxi mum Rate under adiabatic conditions), 단열온도상승(ΔT<sub>ad</sub>), 최종온도(T<sub>f</sub>) 및 최종압력(P<sub>f</sub>) 등에 대한 결과를 동종재해 예방대책에 반영하지 못하였다.

### 1) 자동경보장치 및 긴급차단장치의 설치 등

산업안전보건기준에 관한 규칙 제274조에 따라 반응이 일어나는 반응장치, 반응폭주 등 이상 화학반응에 의하여 위험물질이 발생할 우려가 있는 설비 등 특수화학설비를 설치하는 경우에는 그 내부의 이상 상태를 조기에 파악하기 위

#### 춛화학사고 예방 및 원인규명을 위한 •

하여 필요한 자동경보장치를 설치하여 하여야 한다. 또한 산업안전보건기준에 관한 규칙 제275조에 따라 이상 상태의 발생에 따른 폭발·화재 또는 위험물의 누출을 방지하기 위하여 원재료 공급의 긴급차단, 제품 등의 방출, 불활성가스 의 주입이나 냉각용수 등의 공급을 위하여 필요한 장치 등을 설치하고, 그 장치 등은 안전하고 정확하게 조작할 수 있도록 보수·유지하도록 하여야 한다.

자동경보장치는 반응온도가 용제인 MEK의 끓는점인 80 ℃ 및 원료물질인 PPG-1000D의 분해온도인 105 ℃를 초과하기 전에 자동경보가 이루어져야 한다. 또한 교반이 정지된 상태에서 원료물질이 투입된 후 일시적으로 교반이 진행되어 급격한 반응진행을 예방하기 위해서도 교반이 정지된 경우에도 자동 경보가 울리도록 설정되어야 한다.

폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에서 폭주반응으로 인한 화재·폭발 등의 화 학사고를 예방하기 위해서는 반응온도 등의 상승으로 자동경보장치가 작동될 경 우 자동으로 메탄올 등의 반응종결제를 공급할 수 있는 장치를 설치하여야 한 다. 이때 자동투입 설비는 반응기의 압력이 상승할 경우를 대비하여 비상시의 반응기의 압력을 기준으로 적절한 토출압력을 가진 펌프를 선정하여야 한다.

#### 2) 폭발위험장소에서 사용하는 전기 기계.기구의 선정

산업안전보건기준에 관한 규칙 제311조에 따라 가스폭발 위험장소에서 전기 기계·기구를 사용하는 경우에는 「산업표준화법」에 따른 한국산업표준에서 정하 는 기준으로 그 증기 또는 가스에 대하여 적합한 방폭성능을 가진 방폭구조 전 기 기계·기구를 선정하여 사용하여야 하고, 그 방폭구조 전기 기계·기구에 대하여 그 성능이 항상 정상적으로 작동될 수 있는 상태로 유지·관리되도록 하여야 한다. ▪ 폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

#### 3) 특별안전교육 실시

산업안전보건법 제31조에 따라 사업주는 인화성 액체의 제조 또는 취급작업, 화학설비 중 반응기의 사용 및 세척작업 등 유해하거나 위험한 작업에 근로자 를 사용할 때에는 그 업무와 관계되는 안전·보건에 관한 특별교육을 실시하여야 한다.

작업명	교육내용
폭발성.물반응성.자 기반응성.자기발열성 물질, 자연발화성 액체.고체 및 인화성 액체의 제조 또는 취급작업	<ul> <li>인화성 액체의 성질이나 상태에 관한 사항</li> <li>폭발 한계점, 발화점 및 인화점 등에 관한 사항</li> <li>취급방법 및 안전수칙에 관한 사항</li> <li>이상 발견 시의 응급처치 및 대피 요령에 관한 사항</li> <li>화기·정전기·충격 및 자연발화 등의 위험방지에 관한 사항</li> <li>작업순서, 취급주의사항 및 방호거리 등에 관한 사항</li> <li>그 밖에 안전·보건관리에 필요한 사항</li> </ul>
화학설비 중 반응기, 교반기.추출기의 사용 및 세척작업	<ul> <li>각 계측장치의 취급 및 주의에 관한 사항</li> <li>투시창·수위 및 유량계 등의 점검 및 밸브의 조작주의에 관 한 사항</li> <li>세척액의 유해성 및 인체에 미치는 영향에 관한 사항</li> <li>작업 절차에 관한 사항</li> <li>그 밖에 안전·보건관리에 필요한 사항</li> </ul>

#### 4) 비상조치계획 수립

산업안전보건법 제26조 및 산업안전보건기준에 관한 규칙 제279조에 따라 발이나 화재에 의한 산업재해발생의 급박한 위험이 있는 경우에는 즉시 작업을 중지하고 근로자를 안전한 장소로 대피시키고, 필요한 안전·보건상의 조치를 한 후 작업을 다시 시작하여야 한다(비상조치계획을 작성하고 주기적으로 훈련 실시).

## V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 ㅇㅇ케미칼(주) 폴리우레탄 수지 접착제 제조공정에서 발생 한 폭발의 근본적 원인인 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성평가를 시차주사열량계(DSC)와 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실시하고, 그 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정에서 발생할 수 있는 폭주반응에 의한 동종 화학사고를 예방하기 위한 안전대책 수립 시 활용하고자 실시한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열 안정성 실험결과 폴리우레탄 수지 접 착제 중합공정의 주 원료물질인 PPG-1000D는 (105 ~ 267) ℃의 온도범위 에서 분해에 의한 발열피크가 2977 J/g의 크기로 나타났다.

2) 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열 안정성 실험결과 폴리우레탄 수지 접 착제 중합공정의 주 원료물질인 MDI는 (262 ~ 312) ℃의 온도범위에서 분해 에 의한 발열피크가 122 J/g의 크기로 나타났다.

3) 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열 안정성 실험결과 폴리우레탄 수지 접 착제 중합공정의 사슬연장제(chain extender)로 사용되어지는 NPG와 BEPD 는 (30 ~ 500) ℃의 온도범위에서 발열피크 없이 흡열피크만 나타났다.

4) 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열 안정성 실험결과 폴리우레탄 수지 접 착제 중합공정의 촉매로 사용되어지는 Stannous octoate는 (217 ~ 435) ℃ 의 온도범위에서 발열피크가 2797 J/g의 크기로 나타났다. 폴리우레탄(Polyurethane) 중합공정의 열적 위험성평가

5) 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열 안정성 실험결과 반응혼합물은 개방형 pan을 사용한 경우에는 (253 ~ 397) ℃에서 발열피크가 1678 J/g의 크기로 발생하였으며, 밀폐형 pan을 사용한 경우에는 208 ℃부근에서부터 급격한 발 열피크가 발행하였다. 이는 반응혼합물의 제조 시 초기 반응이 이루어진 소량 의 폴리우레탄 수지와 촉매인 Stannous octoate의 분해에 의한 것으로 추정 되었다. 중합반응에 의한 발열현상이 나타나지 않는 것은 반응혼합물에 교반이 이루어지지 않기 때문인 것으로 사료된다.

6) 가속속도열량계(ARC)를 이용한 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동을 실험한 결과 실험 시작온도인 50 ℃에서부터 중합반응이 개시되어 단열온 도상승에 의하여 반응혼합물은 125분 동안 약 59 ℃까지 상승하였으며, 이후 반응혼합물의 교반이 이루어지지 않아 추가적인 중합반응은 나타나지 않았다. 가속속도열량계(ARC)의 실험결과로부터 폴리우레탄 수지 접착제의 중합반응에서 교반은 중요한 반응인자라는 것을 알 수 있었다.

7) 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정의 원료물질 및 반응혼합물의 열 안정성 실험결과와 반응혼합물의 폭주반응에 대한 열적 거동 실험결과를 바탕으로 산 업안전보건기준에 관한 규칙을 적용한 동종재해 예방대책을 제시할 수 있었다.

본 위험성평가를 수행하면서 조사된 자료에 의하면 폴리우레탄 수지 접착제 중합공정은 대기업 보다는 중소규모 화학공정에서 주로 운전되고 있었다. 또한 다른 중합공정과 달리 폴리우레탄 수지 접착제 중합반응의 열적 위험성에 대한 실험적 문헌자료는 찾아볼 수 없었다. 따라서 본 위험성평가에서 교반이 이루 어지지 않는 장비의 특성상 수행하지 못한 폴리우레탄 수지 접착제 중합반응의 열적 위험성을 다양한 변수(반응온도, MDI 투입량, 사슬연장제 투입량 및 종 류, 촉매효과 등)를 적용하여 추가적인 실험을 수행하여 기술자료를 발간할 경

V. 요약 및 결론 47

우 유사 중합공정을 운전하는 중소규모 화학공장에서 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단되었다. 향후 폴리우레탄 수지 접착제 중합반응의 열적 위험성에 대하여 자체연구과제 또는 장기간의 위험성평가 주제로 재선정하여 수행하고자 한다.

## 참고문헌

- 1. 재해조사 의견서(ㅇㅇ 케미칼(주)), 한국산업안전보건공단, 2014
- 2. 김형중(2003), 폴리우레탄 접착제(Polyurethane Adhesives), Rubber T echnology, Vol. 4(2), pp 77-103.
- Francis Stoessel(2008), "Thermal safety of chemical processes", Wi ley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim.
- Francis Stoessel (2009), Planning protection measure against run away reactions using criticality classes", Process Safety and Envi ronmental Protection, Vol. 87, pp. 105–112.
- J.M. Zaldivar et. al.(2003), "A general criterion to define runawa y limits in chemical reactors", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 16, pp. 187-200.

연구진

- ·
   연구기관:
   안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질연구센터

   ·
   연구책임자::
   한우섭 (위험성연구부장)

   ·
   연구권::
   한인수 (연구위원, 화학물질연구센터) 이주엽 (연구위원, 화학물질연구센터) 이정석 (연구원, 화학물질연구센터) 치이락 (연구원, 화학물질연구센터) 착이락 (연구원, 화학물질연구센터) 박상용 (연구원, 화학물질연구센터) 오수현 (연구원, 화학물질연구센터)
- · 연구기간: 2016. 9. ~ 2016. 11.

		2017-연구원-158
•	발 행 처 :	안전보건공단 산업안전보건연구원
	발 행 인 :	산업안전보건연구원장 김장호
	발 행 일 :	2017년 3월
	주 소 :	대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
	전 화:	042) 869-0333
	F A X :	042) 863-9002
	Hompage :	http://oshri.kosha.or.kr

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

폴리우레탄 중합공정의 열적 위험성평가